热挤压聚甲基戊烯的飞秒激光内部改性

朱广宇 [1,3*]，向静 [1]，周登梅 [1]，李鹏 [1,3]，欧汉文 [1]，陈西浩 [2**]

[1] 重庆市高校新型储能器件及应用工程研究中心，重庆 402160；

[2] 重庆文理学院新材料研究所，重庆 41000；

[3] 电子信息与电气工程学院，重庆文理学院，重庆 402160

摘 要 本文研究近紫外飞秒激光脉冲在 Poly methyl pentene (PMP) 高分子材料内部刻写改性应用技术。实验中发现该热塑材料的偏振敏感性。使用了数字孔径为 0.05 的透镜聚焦，分析超连续光谱，测得稳定成丝处理的激光脉冲功率在 2.2MW- 9.2MW 区间内，并由此推断 387nm PMP 的非线性折射率为 $n2_{387}=2\times10^{-16}cm^2W^{-1}$，推算三阶 susceptibility $\chi(3)$ 为 1.1×10^{-14}esu。稳定成丝加工长度在 300μm-1500μm。使用数字孔径为 0.4 的组合物镜聚焦刻写布拉格光栅测量衍射效率，推断最大折射率的变化为~0.01，这比其它研究组的测量值提高一个数量级。实验结果证明了激光脉冲峰值强度对于诱导非线性吸收的重要性，而双光子吸收为温和可控改性的物理机制。本工作为科研人员和光学器件设计和制作提供了最新的参考。

关键词 飞秒激光；聚甲基戊烯（PMP）；激光成丝；超连续光谱

中图分类号 0437　　**文献标志码** A

Internal modification of Thermal-Extruded Polymethyl Pentene

Guang-Yu Zhu[1,3], Jing Xiang，Deng-Mei Zhou, Peng Li，Han-Wen Ou[3], Peng Li[1,3], Xi-Hao Chen[2**]

[1] *Chongqing Engineering Research Center of New Energy Storage Devices and Applications, Chongqing, 402160, P. R. China，*

[2] *Research Institute for New Materials and Technology, Chongqing University of Arts and Sciences, Chongqing 400160, China, School of Electronic Information and Electrical Engineering,*

[3] *Chongqing University of Arts and Sciences，Chongqing, 402160, P. R. China;*

Abstract

In this work, the near ultraviolet femtosecond laser pulse is used to fabricate waveguides and Bragg gratings in poly methyl pentene (PMP). It is observed that the polymer exhibits sensitivity for the light polarization. In low NA processing, by supercontinuum spectrum estimation, the process windows for peak power ranges from 2.2MW to 9.2MW. It is inferred that the nonlinear refractive index of 387nm PMP is n2387 = $2\times10^{-16}cm^2w^{-1}$, the third-order susceptibility $\chi(3)$ is calculated to be 1.1 × 10-14esu。

基金项目：重庆文理学院引进人才科研启动项目（R2018SDQ13）; 重庆市自然科学基金面上项目 (cstc2020jcyj-msxmX0718)

通信作者: *E-mail：zhuguangyu@cqwu.edu.cn； **E-mail：cxh@cqwu.edu.cn

Filament lengths varies from 300 μm to 1500 μm along with the increase of pulse energy and the length is a power function of peak energy with power index of ~ 0.53 The maximum of refractive index change Δn_{max} = 0.01 is inferred from the first grating diffraction efficiency, an order higher than the previous figures. The results show that the pulse peak intensity is critical to induce nonlinear absorption in terms of the two-photon absorption. The experimental data provides the latest data for scientific researchers and optic engineers.

Key words femtosecond laser; polymethyl pentene (PMP); filamentation; supercontinuum

1 引　言

聚甲基戊烯（Poly methyl pentene PMP）是一种轻质低密度热塑材料，具有很高光学应用前景。对于高价值的抛物线曲面，可以使用热挤压成型的方法直接压制，取代机械切割，打磨和抛光等传统工艺。同时这种材料的价格相对便宜，可以用来替换昂贵的玻璃材料，从而提高大规模生产可能性。用这种材料制成的光纤或光学元件具有惰性和坚固的优点，因此它是临床医学，生物和化学应用中一次性传感器设备的备选材料。PMP 的光学特性表现非常突出。 Lytle 等人调查了 PMP 在 0.4－40μm 范围内的光传输特性，发现相比其他高分子材料。PMP 的透带很宽，甚至在远红外域中也有不错的表现 [1]。 可以设想，使用飞秒激光在 PMP 材料内部成丝改性可以制造高价值的波导或衍射光学元件，也会继承本体材料的优良光学特性。 对聚甲基丙烯酸甲酯（polymethyl methacrylate PMMA)等高分子材料用飞秒激光进行内部改性处理的技术相对比较多 [2-7]。 而对 PMP 的研究并不多见。而 PMP 是唯一的结晶性透明塑料，同时又有极低的介电常数，这些特性会对飞秒激光在材料内部的成丝等作用造成影响，这里存在许多未知知识。

2 基本原理和实验设置

2.1　非线性光学中的光丝现象和超连续谱现象

飞秒（fs）脉冲可以在传播媒介里产生非线性物理成丝现象（又叫做“光丝”,filamentation）.这是克尔(Kerr)自聚焦现象和等离子体散焦现象交替发生而形成的等离子通道[8].而自聚焦效应的发生需要飞秒激光的峰值功率高于临界阈值[9]，满足

$$P_{cr} = \left[\frac{\pi(0.61)^2\lambda_0{}^2}{8n_0n_2}\right] \quad (1),$$

其中 n_0 为折射系数, n_2 为非线性折射系数, 和λ_0是光在真空中的波长. 激光束发生自聚焦现象，类似于正透镜下的聚焦现象，而总折射率是

$$n = n_0 + n_2 I \quad (2).$$

成丝生成的阈值就是发生自聚焦的临界值[10, 11]. 发生自聚焦时，随光强的增加，导带内的少量电子（种子电子）因非线性的多光子电离激发作用产生由弱自由电子形成的等离子体. 该等离子体的电子密度，会以光的横向模式（一般是高斯光）沿截面径向方向呈指数上

升，形成负透镜效应.因此电子等离子体密度的增加会使光束散焦.Bloembergen 提出了非线性光学现象中的超连续光谱现象（supercontinuum SC）和成丝之间的联系.他们用实验解释了超连续谱是上述聚焦和散焦中的自相位调制作用而引起的[12].自相位调制导致的光谱带宽增加是折射率随时间变化的结果 $\Delta n/T$. 在更强的光照下会导致的雪崩电离，而发生增强效应产生更宽的白光连续谱.值得注意的是，自聚焦效应的发生具有材料依赖性，这要求材料 d 的能带隙$E_b > 2.8eV$ [13].在大多数介质中，超连续谱的阈值峰值功率P_{cr}在为兆瓦（10^6W）级[14].

2.2 实验安排

在实验中使用了飞秒激光源（Clark MXR CPA 2010），该光源可提供波长 λ = 775nm 频率为 1 kHz 的飞秒脉冲.最佳性能下的单脉冲宽度(FWHM) 为 ~170fs.输出光束的平均功率为 1W,脉冲能量为 1mJ/脉冲.首先介绍主光路,如图 1 所示,可以通过衍射光衰减器（DOA）调节光强.BBO 晶体把 775 纳米波长的近红外光转换成 387nm 的近紫外光，最大转换效率为 15%，同时线偏振方向转换前后有 90°的旋转.空间光调制器配合基于计算机控制的 Zernike Correction 全息图工作[16]，可以部分修复相位误差和波前斜面导致的相位错误.4 倍焦距系统，由两个正透镜 L1 和 L2 组成，在透镜 L1 的焦平面位置，安装了一个快速机械快门（NEWPORT 846 HP，最小曝光时间 1ms）.潜望镜将光束的水平高度从 110mm 提高到 230mm，配合后继光路设置.PMP 样品安装在 3 轴数控平台（Aerotech）上.辅助光路包括:光束采样光路（图中红虚线框内）和超连续谱光谱采样光路（图中黑虚线框内）.在光束采样光路中,使用薄膜分光器分出 10%的光能，使用先进的宽场光束分析仪（Spiricon）采样光束模式,然后使用空间光调制器优化激光横向模式.在超连续谱光谱采样光路中,垂直偏振方向的激光束通过样件后，先聚焦然后经衰减器（表面有电介质膜镀层的反射镜，反射角接近 Brewster 角）,过汇聚点后,进入到光纤耦合器,然后传送到一台先进的时序光谱仪（Andor Shamrock SR 303i）.光谱仪中数据采集的信号与飞秒激光器中啁啾放大系统的普克尔盒（Pockels Cell）驱动器的 TTL 触发信号同步，注意此处后者与前者的信号有 2ns 的延迟.同时,在后继实验中,我们通过一面反射镜采样反射信号,详细设置,请参看前期工作[17].

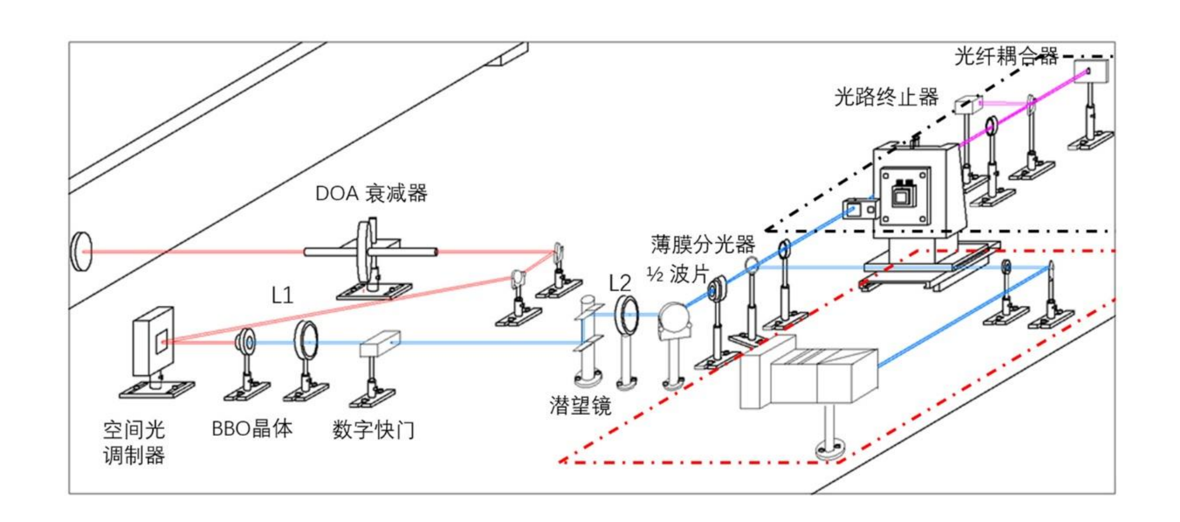


图 1.实验装置示意图.红色虚线框内是光束横模采样光路,黑色虚线框内是超连续光谱采样光路.

3 分析与讨论

3.1　材料的热挤压成型和偏振敏感性

实验中所使用的 PMP 原材料是热挤压成型的棒状材料,如图 2 （ a ）所示.原材料经冷切削加工成与中心轴同轴的圆柱块,再切削四边制成矩形毛坯（18mm×20mm×10mm）.预设的光束前进的方向垂直于圆柱的横截面.毛坯需经手工抛光正面和背面制成测试样品.抛光研磨的过程在玻璃研磨基座（THORLABS CTG 913）上进行.研磨按次序先后使用 4 级研磨片（THORLABS 氧化铝研磨片,5μm、3μm、1μm 和 600nm）,在流水辅助下进行.最终抛光面的质量可达到光学精度粗糙等级,图 2 （ b ）显示了经抛光后的样品的宏观照片.在研磨抛光过程中,发现此种材料很容易出现划痕而造成抛光面的损伤，如图 2（c）的显微照片所示.合理推测这与材料高分子链整体剥落有关.

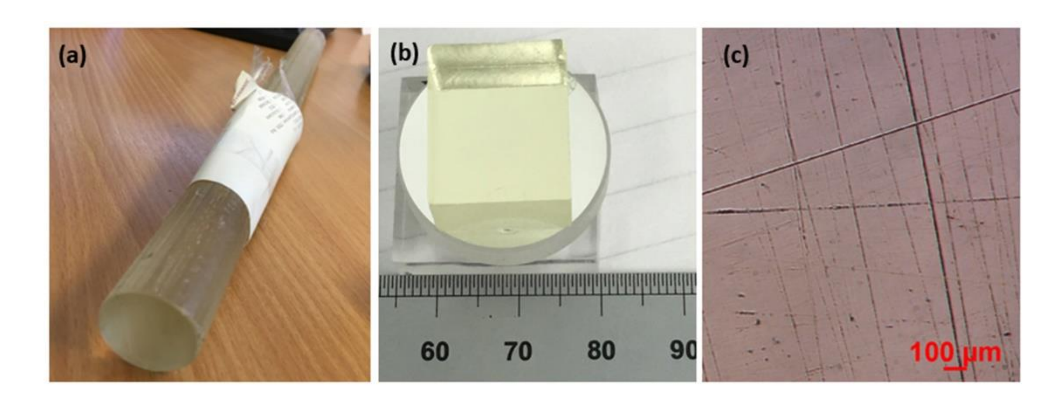


图 2 .（a） PMP 棒,（b）最终抛光完成的样品和（c）抛光面的划痕损伤.

图 3 展示了使用了简略的偏振透析法对抛光后的样件进行分析.通过旋转偏振片（线偏振）, 呈现出明显的偏振敏感性, 可观察到轴向对称的花瓣状样式，目视为眩光效应.这表明了花瓣状样式内的晶格排列与其它部分不同, 这会产生入射光在入射时各向异性的问题.在水平和竖直方向进行内部处理时, 应选用圆偏振光, 而如以 PMP 挤压一次成型光学元件时, 需考虑各向异性所导致的误差.



图 3. PMP 准晶材料在线性偏振片下旋转时展现出的偏振眩光效应.

3.2 自聚焦现象的临界阈值

光路设置参看图 1 和前期工作[17]. 实验中使用焦距为 50mm 氟化钙材质的单片式正透镜聚焦近紫外（λ_{387nm}）激光束. 光谱仪设置为:入射缝为 100nm, 实时采集最大信号. 样件的移动速度为 1mm/s。图 4 所示, 当脉冲能量 Ep~ 0.7μJ/fs 时，观察到以中心波长为 387nm, 带宽为 ~2.5nm （Full Width Half Maximum）的尖峰. 这与在近红外波长为 775 纳米处观察到的 5nm 带宽的尖峰相对应，符合二次频的产生方式。飞秒脉冲产生的特征光谱符合反斯托克斯加宽谱。我们把重点调查区域（Region of Interest, ROI）定在 340nm－370nm 区间. 图 4 中, 线偏振态的光谱信号明显高于两个圆偏振态, 而两个圆偏振态的信号差异不大，这里须考虑实验光路中由于偏振态不同所带来的误差.

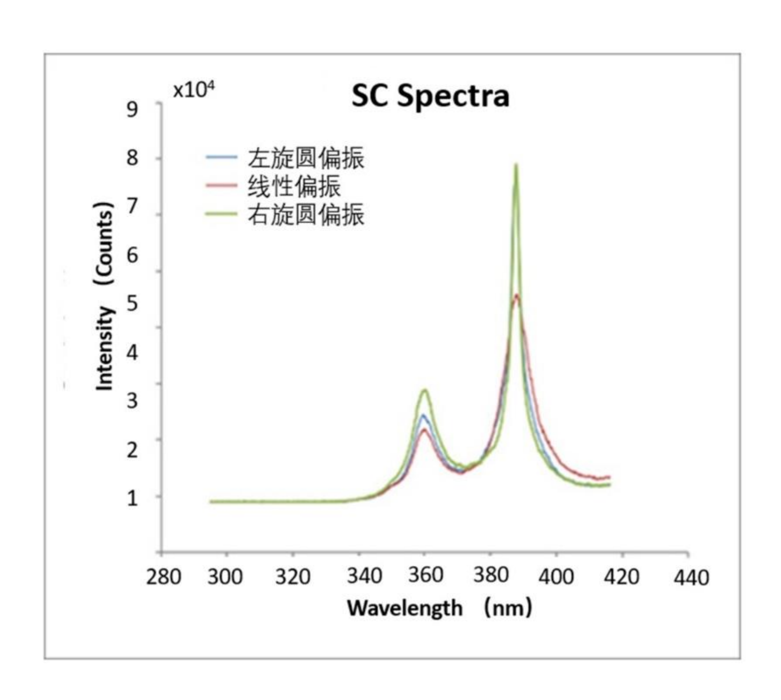


图 4. 线偏振，左/右旋圆偏振的飞秒脉冲产生的反斯托克斯加宽光谱. 重点调查区域（Region of Interest, ROI）定在 340nm－370nm 区间.

图 5 显示十组实验的散点图. 可以看出 I 区和 II 区内的 ROI 区域内的光谱信号增长较平稳，这是由弱等离子产生的少量光子信号，显示发生自汇聚现象. 而 III 区中，雪崩式电离产生了大量光子信号. 通过插值法，发生自汇聚的尖峰功率和脉冲能量阈值为 P_{th0}=2.2±0.6MW 和 E_{th0}=0.4±0.1μJ，而雪崩式电离发生的阈值为 P_{th0}=9.2±0.6MW 和 E_{th0}=1.7±0.1μJ. 这与之前在 PMMA 中测得的 P_{th0}=1.1MW 相比较 [6]，在一个数量级但要高。I 区内形成的弱等离子体，多光子吸收为主要机制 [18]。 光子能量对多光子吸收的顺序起着关键作用。PMMA 的禁带带隙为 4.58eV，这是从价带（VB）到导带（CB）的电子跃迁的最小激发能量。而 PMP 的带隙能为~6.2eV。因此在 PMP 中对于 387nm 的光子是双光子耦合产生自由电子。相对于 PMMA, 在 PMP 中自汇聚的阈值更高。由此推断 387nm PMP 的非线性折射率为 $n2_{387}=2\times10^{-16}cm^2W^{-1}$， 推算三阶度量张量 susceptibility χ(3) 为 1.1×10^{-14}esu. 而在成丝处理加工中，在二区内处理为佳，脉冲功率在 2.2MW- 9.2MW 范围内选择.

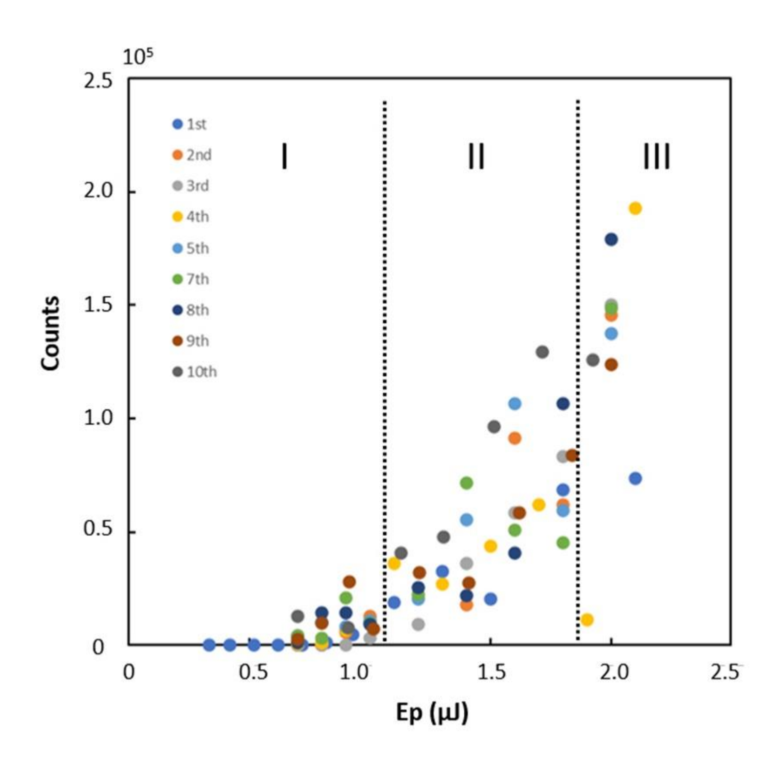


图 5. ROI 区内光子点数值（量子效率~15）相对于脉冲能量 Ep 的变化散点图。

3.3 单片式凸透镜（数字孔径 NA<0.1）聚光

图 6（a）和（b）从两个方向展示使用数字孔径为 0.05 的凸透镜（焦距 FL=50mm）聚光的成丝改性处理工作. 激光束在 PMP 材料中的传播可清晰目视淡蓝色通道, 而散色光应该来自准晶材料的晶界处. 使用以氟化钙制成的单片式镜片的优势是,飞秒激光的脉冲不会由于群速色散（group velocity dispersion）效应而导致的脉宽延伸效应 [19]，而脉冲宽度是成丝改性处理的重要参数 [20]. 在超快激光加工中，晶格温度和电子温度的耦合大概在 1 个皮秒左右. 当脉冲宽度低于 180fs 时，光能可以直接耦合进成丝区域，而造成绝热情况下的局部改性.

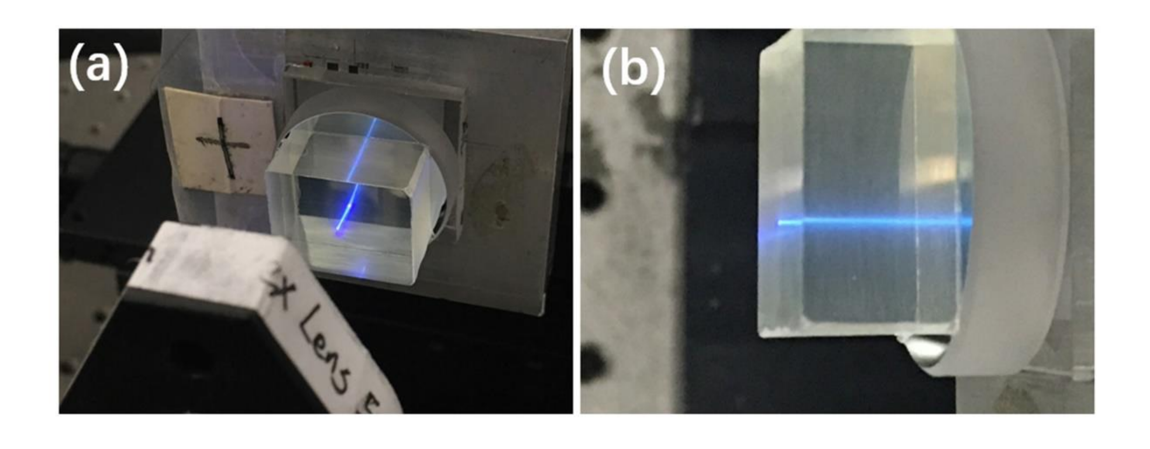


图 6. (a）和（b）PMP 中进行折射系数改性的处理. 激光波长λ=387.5nm, 使用的单片式凸透镜镜头（焦距 f=50mm，NA~0.05）, 样品移动速度为 0.5mm/s.

数字孔径(numerical aperture NA) 在成丝过程中扮演重要作用, 而 NA 是取决于聚焦光学元件的有效参数. 在 NA>1 的情况下, 无法形成超连续光谱现象 [21], 极易发生光学击穿.高斯聚焦光的瑞利 (Rayleigh) 长度是

$$R_L = \pi n_0 \frac{{w_0}^2}{\lambda}.$$

如果不发生成丝效应, 聚焦高斯光束能处理的长度为

$$2R_L \approx 2 \times \pi n_0 \frac{{w_0}^2}{\lambda} \approx 362\ \mu m.$$

图 7 是成丝改性的结果. 所示的加工最大成丝长度为 1530μm>>2R_L（~362μm）, 而最短的长度接近于 2R_L. 成丝长度在 300μm- 1500 μm 之间，图中激光束来自右侧, 起点明显位于几何焦点的前面, 随着能量的增加而向光源靠近，这点符合前期研究 [22]. 这意味着成丝机制可以使加工长度更长。光丝长度与脉冲能量是幂函数关系而指数为 ~0.53，接近 Zverev 和 Pashkov 工作的理论值 0.5 [15]. 数字孔径小于 0.1 聚焦处理，适合刻写波导等光学元件.

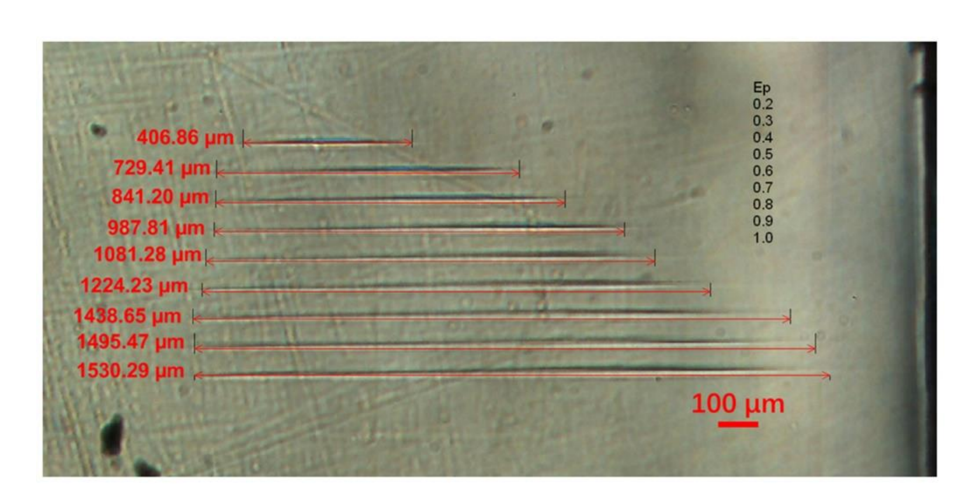


图 7. 光丝改性的形态的微观侧视图。成丝长度符合脉冲能量的幂函数关系而指数为~0.53.

3.4 组合式物镜（数字孔径 NA~0.4）聚光

使用高数字孔径物镜聚焦适合于精密光学器件的刻写. 图 8（a）展示了, 使用数字孔径为 ~0.4（THORLABS LMU-20X-NUV）的专用组合式物镜聚焦, 进行内部改性处理. 该光学元件的入射面镀有防反射（AR）电介质涂层，以增强紫外光的透射率，透射率测量为 99%. 使用高数字孔径场合，必须考虑的光学击穿效应。光学击穿的发生并不会产生成丝现象, 而直接破坏材料造成空洞和碳化。需要注意的是这种显微镜物镜由数种光学材料制成，由于正群速色散（GVD）的展波效应会造成脉宽拉长的问题 [20]。光丝是三阶非线性效应，这里脉宽时长是一个关键因素. 图 8（b）是侧视显微图像, 展示约 690μm 厚，3μm 宽的布拉格体光栅（Volume Bragg Grating VBG），划线密度为 200 线/㎜ 而栅距 Λ = 5μm。我们使用波长为 532nm 的激光测试以布拉格角入射该光栅的一级衍射率为 $\eta_{\pm1}$~39.8%. 图 8（c）展示了衍射效果，而表 1 中有背景光强度和正负一阶的测量值。一级衍射率符合 Kogelnic 理论拟合 [24]，

$$\eta_{\pm 1} = sin^2\left(\frac{\pi \Delta n L}{\lambda cos\theta_B}\right).$$

其中 L 是光栅厚, 其中λ是检测光波长, θ_B 是布拉格角, 但是，由于脉冲长度（τ=180f）的关系， 发生材料击穿, 衍射效率受到观察到的散射的限制. 这一结果推断折射系数改变量 Δn~0.01，要比使用小数字孔径透镜刻写的改变量要高一个数量级 .

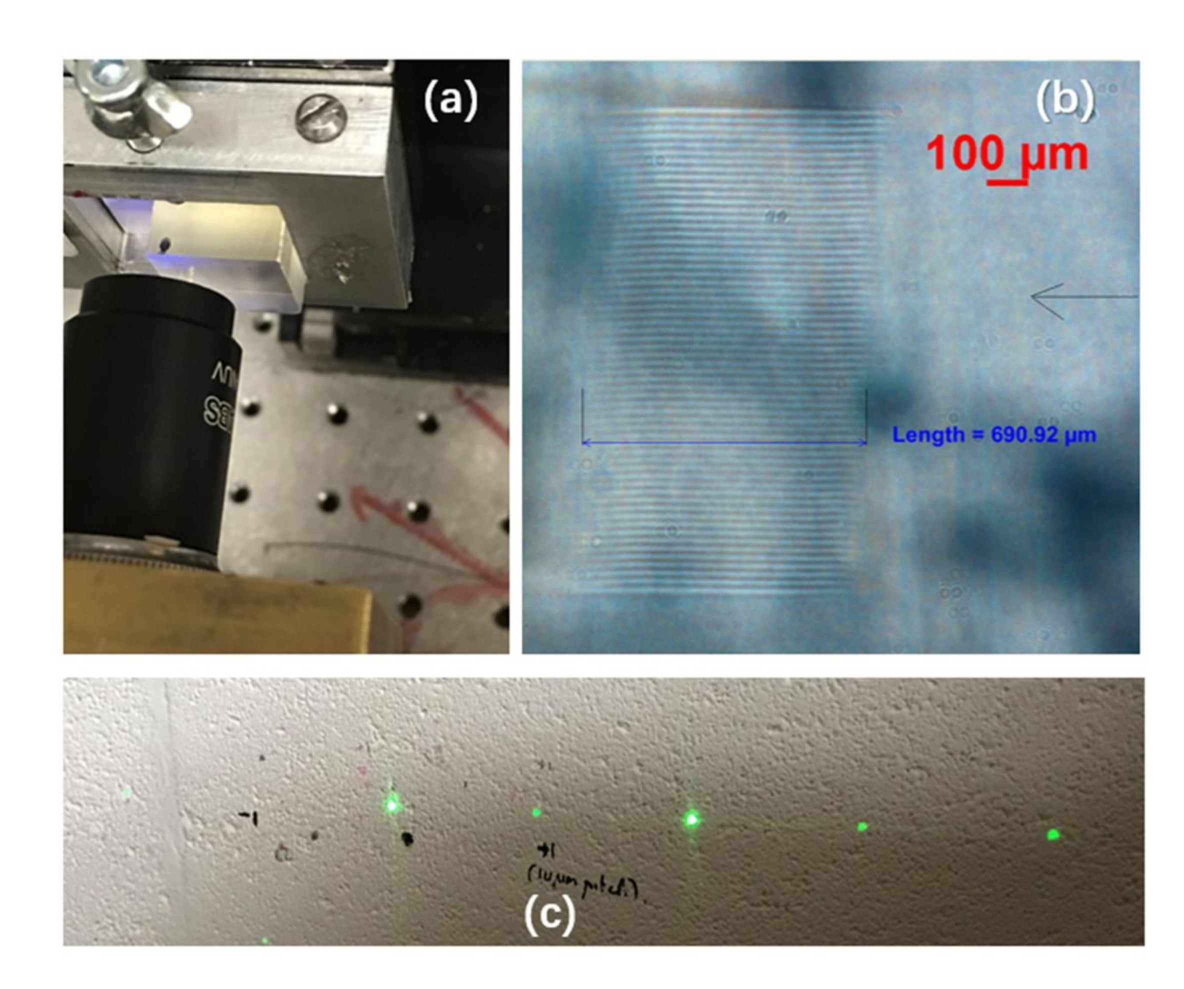


图 8.　（a）使用数字孔径约为 0.4 近紫外组合式物镜聚焦进行内部刻写的; (b) 约 690μm 厚的布拉格体光栅的侧视显微照片;（c）波长为 532nm 激光布拉格角入射的一级衍射测试.

表 1. 布拉格光栅衍射效率测试

阶数	测量值（mW)	背景光（mW)	一阶衍射效率（η)
阶 1（+）	48.0	1.0	39.0%
阶 0（+）	53.0	9.4	
阶 1（−）	48.4	7.4	40.5%
阶 0（+）	56	7.4	
$\eta_{\pm 1}$	39.8%		
Δn	Δn~0.01		

4 结　论

实验中所使用的 PMP 原材料是热挤压成型的棒状材料,原材呈现偏振敏感性的眩光效应.在 180fs 脉宽情况下,发生自汇聚的脉冲功率和能量的阈值被测量为 P_{th0}=2.2±0.6MW, E_{th0}=0.4±0.1μJ 而雪崩式电离发生阈值为为 P_{th0}=9.2±0.6MW, E_{th0}=1.7±0.1μJ.由此推断 387nm PMP 的非线性折射率为 $n2_{387}=2\times10^{-16}cm^2W^{-1}$，推算三阶度量张量 susceptibility $\chi(3)$ 为 1.1×10^{-14}esu. PMP 中的 387nm 光子是双光子耦合的方式产生自由电子，形成弱等离子体。透镜（NA~0.05）的成丝改性，加工最大成丝长度为 300μm—1500μm。而使用组合式物镜（NA~0.4）刻写的布拉格光栅，使用波长为 532nm 激光对 690 μm 厚 5 微米栅距的布拉格光栅的测试，测得一级衍射率$\eta_{\pm1}$= 39.8%. 这一结果推断折射系数改变量Δn~0.01，要比使用数字孔径透镜刻写高一个数量级 .

5 致 谢

非常感谢利物浦大学工程学院沃尔特·皮埃尔博士和杰夫·迪尔登教授对本项研究工作的指导. 同时感谢重庆大学航空航天学院的王新筑老师, 锐科激光有限公司的高辉博士对本项工作的支持。

参考文献

[1] LYTLE J D, WILKERSON G W, JARAMILLO J G. Wideband optical transmission properties of seven thermoplastics[J]. Applied Optics, 1979, 18(11): 1842-1846.

[2] D'AMORE F, LANATA M, PIETRALUNGA S M, et al. Enhancement of PMMA nonlinear optical properties by means of a quinoid molecule[J]. Optical Materials, 2004, 24(4): 661-665.

[3] BAUM A, SCULLY P J, BASANTA M, et al. Photochemistry of refractive index structures in poly (methyl methacrylate) by femtosecond laser irradiation[J]. Optics Letters, 2007, 32(2): 190-192.

[4] MOCHIZUKI H, WATANABE W, OZEKI Y, et al. Fabrication of diffractive optical elements inside polymers by femtosecond laser irradiation[J]. Thin Solid Films, 2009, 518(2): 714-718.

[5] MORIKAWA J, ORIE A, HASHIMOTO T, et al. Thermal and optical properties of femtosecond-laser-structured PMMA[J]. Applied Physics, 2010, 101(1): 27-31.

[6] LIU D, KUANG Z, PERRIE W, et al. High-speed uniform parallel 3D refractive index micro-structuring of poly (methyl methacrylate) for volume phase gratings[J]. Applied Physics B, 2010, 101(4): 817-823.

[7] YE L, PERRIE W, ALLEGRE O, et al. NUV femtosecond laser inscription of volume Bragg gratings in poly (methyl) methacrylate with linear and circular polarizations[J]. Laser Physics, 2013, 23(12): 126004.

[8] COUAIRON A, SUDRIE L, FRANCO M, et al. Filamentation and damage in fused silica

induced by tightly focused femtosecond laser pulses[J]. Physical Review B, 2005, p.125435.1-125435.11.
[9] Boyd R W. Nonlinear Optics, 3nd Edition. 2008, 161-183.
[10] LIU W, KOSAREVA O, GOLUBTSOV S. Random deflection of the white light beam during self-focusing and filamentation of a femtosecond laser pulse in water[J]. Applied Physics B, 2002, 75(4-5): 595-599.
[11] SHIFFLER S, POLYNKIN P, MOLONEY J. Self-focusing of femtosecond diffraction-resistant vortex beams in water[J]. Optics Letters, 2011, 36(19): 3834-3836.
[12] BLOEMBERGEN N. Role of Cracks, Pores, and Absorbing Inclusions on Laser Induced Damage Threshold at Surfaces of Transparent Dielectrics[J]. Applied optics, 1973, 12(4):661.
[13] BRODEUR A and CHIN S. Band-Gap Dependence of the Ultrafast White-Light Continuum[J]. Physical Review Letters, 1998, 80(20):4406–4409.
[14] BRODEUR A. Ultrafast white-light continuum generation and self-focusing in transparent condensed media[J]. Journal of the Optical Society of America B, 1999, 16(4):637-650.
[15] ZVEREV G M, PASHKOV V A. Self-focusing of Laser Radiation in Solid Dielectrics[J]. soviet journal of experimental & theoretical physics, 1969.
[16] LOVE, GORDON D. Wave-front correction and production of Zernike modes with a liquid-crystal spatial light modulator[J]. Applied Optics, 1997, 36(7):1517-20.
[17] Zhu G. Experimental Studies on Ultrafast Laser-Materials Micro-Structuring with Phase Only Spatial Light Modulators, P76, The University of Liverpool (United Kingdom), 2018.
[18] JONES S C, BRAUNLICH P, CASPER R T, et al. Recent progress on laser-induced modifications and intrinsic bulk damage of wide-gap optical materials[J]. Optical Engineering, 1989, 28(10):1039-1068.
[19] TIEN A C , BACKUS S , KAPTEYN H , et al. Short-Pulse Laser Damage in Transparent Materials as a Function of Pulse Duration[J]. Physical Review Letters, 1999, 82(19):3883-3886.
[20] SAYTASHEV I, ARKHIPOV N, WINKLER N. Pulse duration and energy dependence of photodamage and lethality induced by femtosecond near infrared laser pulses in Drosophila melanogaster. Journal of Photochemistry & Photobiology B Biology, 2012, 115(none):42-50.
[21] COOK K, KAR A K, LAMB R A . Characterisation of white-light supercontinuum filaments in condensed media[C]// Quantum Electronics Conference, 2005. EQEC '05. European. IEEE, 2005.
[22] BRODEUR A, CHIEN C Y , ILKOV F A , et al. Moving focus in the propagation of ultrashort laser pulses in air[J]. Optics Letters, 1997, 22(5):304-6.
[23] SUDRIE L, COUAIRON A , FRANCO M , et al. Femtosecond Laser-Induced Damage and Filamentary Propagation in Fused Silica[J]. Physical Review Letters, 2002, 89(18):186601.
[24] KOGELNIK H. Bragg Diffraction in Hologram Gratings with Multiple Internal Reflections[J]. Journal of the Optical Society of America, 1967, 57(3):431-433.

第一作者简介：

朱广宇（出生年 1974），男，博士，讲师。研究方向：超快激光。E-mail：zhuguangyu@cqwu.edu.cn 。

手机号：17347678032

通讯作者简介：

陈西浩（出生年—），男，博士，职称，讲师。研究方向：材料计算。E-mail：cxh@cqwu.edu.cn

创新点说明：

新型高分子材料的成丝改性特性。先进光学元件内部刻写